

PROPYLENE POLYMER COMPOSITION

Patent number: JP60055012
Publication date: 1985-03-29
Inventor: NAGAI YOUZOU; TAKAISHI MINORU
Applicant: SHOWA DENKO KK
Classification:
- international: **C08F255/02; C08K5/00; C08K5/05; C08K5/14; C08L23/10; C08F255/00; C08K5/00; C08L23/00;** (IPC1-7): C08F255/02; C08K5/00; C08K5/05; C08K5/14; C08L23/10
- european:
Application number: JP19830163198 19830907
Priority number(s): JP19830163198 19830907

Report a data error here

Abstract of JP60055012

PURPOSE: The titled polymer composition excellent in adhesiveness, application property, etc., obtained by mixing a propylene polymer with a hydroxyl group- containing organic unsaturated compound, an organic peroxide and a crosslinking agent (aid) and heating the mixture at a specified temperature or below. **CONSTITUTION:** 100pts.wt. propylene polymer such as polypropylene or ethylene/ propylene copolymer is mixed with 0.1-50pts.wt. organic compound containing at least one unsaturated bond and at least one hydroxyl group in the molecule (e.g., 3-hydroxy-1-propene), 0.01-20pts.wt. organic peroxide (e.g., dicumyl peroxide) and 0.01-20pts.wt. crosslinking agent (aid) (e.g., p-benzoquinone oxime). This mixture is treated at a temperature at which the organic peroxide can decompose and which is below 400 deg.C to obtain the purpose propylene polymer composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-55012

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

C 08 F 255/02

C 08 K 5/00

5/05

5/14

C 08 L 23/10

CAF

CAM

CAF

6746-4J

6681-4J

6681-4J

6681-4J

6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 プロピレン系重合体組成物

⑯ 特 願 昭58-163198

⑰ 出 願 昭58(1983)9月7日

⑱ 発 明 者 永 井 洋 三 東京都大田区東矢口1丁目4番6号

⑲ 発 明 者 高 石 稔 稲城市矢野口498番地ノ22

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン系重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(A) プロピレン系重合体、

(B) 分子中に少なくとも一個の不飽和結合を有し、かつヒドロキシル基を含有する有機化合物、

(C) 有機過酸化物
ならびに

(D) 架橋剤および／または架橋助剤

からなるプロピレン系重合体の混合物を有機過酸化物が分解する温度であるが、400℃以下の温度条件で処理させることによって得られる組成物であり、100重量部の該プロピレン系重合体に対する混合割合は、ヒドロキシル基を含有する有機化合物が0.1～50重量部であり、有機過酸化物が0.01～20重量部であり、かつ架橋剤および架橋助剤はそれらの合計量として0.01～20重量部であるプロピレン系重合体組成物。

(1)

3. 発明の詳細な説明

〔1〕 発明の目的

本発明はプロピレン系重合体組成物に関する。さらに詳しくは、(A)プロピレン系重合体、(B)分子中に少なくとも一個の不飽和結合を有し、かつヒドロキシル基を含有する有機化合物、(C)有機過酸化物ならびに(D)架橋剤および／または架橋助剤からなるプロピレン系重合体の混合物を有機過酸化物が分解する温度であるが、400℃以下の温度条件で処理させることによって得られる組成物に関するものであり、その成形物の塗装物、接着物および積層物を作成するにあたり、極めて接着性がすぐれている組成物を提供することを目的とするものである。

〔2〕 発明の背景

オレフィン系樹脂(オレフィン系重合体)は周知のごとく、成形性がすぐれているばかりでなく、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性および耐薬品性のごとき特性が良好であるため、広く工業的に製造され、汎用樹脂として多方面にわたって使用され

(2)

ている。しかしながら、オレフィン系樹脂は分子内に極性基を有さない（いわゆる非極性）ために化学的に極めて不活性な高分子物質である。さらに、結晶性が高いのみならず、溶剤類に対する溶解性についても著しく低いため、塗装、接着などの分野に使用する場合、塗装性および接着性が非常に低い。

以上の如く、オレフィン系樹脂は、成形性および前記のごとき特性がすぐれているにもかかわらず、良好な接着性および塗装性が要望されている分野（たとえば、自動車部品、家電部品）にオレフィン系樹脂を使用することはおのずと限定があった。

オレフィン系樹脂の接着性および塗装性を解決するため、可成り以前から下記のごとき種々の方法が提案されてきた。

- (a) オレフィン系樹脂またはその成形物を外部から表面処理し、物理的または化学的な方法によって変性する方法（以下「変性方法」と云う）。

(3)

には、被処理成形物の形状が著しく限定されること、さらに処理後の放置によって処理効果が著しく経時的に低下するばかりでなく、処理による活性化度がかならずしも充分でない場合が多い。その上、種々の高価な処理装置を必要とするために経済的にも不利があるなどの欠点を有する。

また、変性方法(b)のうち、鉍酸を用いる処理方法では、使用する薬品が公害源となり易いのみならず、中和工程、水洗工程および乾燥工程のごとき複雑な後処理の工程が必要である。さらに、グラフト化などの化学処理方法でも、乾燥工程が必要であり、さらに単量体の塗布、グラフト化の雰囲気などに細かい配慮を必要とするのみならず、グラフト反応時間が比較的長い。したがって、連続生産に適さないなどの欠点を有している。

以上のごとく、変性方法について、塗装性および接着性についてある程度は向上することができ、いずれの方法でも種々の欠点を有しているために満足し得る改良方法とは云い難い。

さらに、オレフィン系重合体の成形物の表面に

(5)

- (b) オレフィン系樹脂に他の高分子物質または添加剤を添加する方法。

以下、これらの方法のうち、変性方法についてさらに詳細に説明し、問題点を記述する。

この方法としては、「火焰処理法、プラズマ処理法、オゾン処理法、コロナ放電処理法および紫外線または電子線を用いて照射処理する方法」〔以下「変性方法(a)」と云う〕ならびに「クロム酸混液および濃硫酸のごとき鉍酸を用いて処理する方法およびオレフィン系樹脂またはその成形物に極性基を含有する化合物などを用いて架橋剤の存在下または不存在下でグラフト化などの化学処理する方法」〔以下「変性方法(b)」と云う〕があげられる。

これらの変性方法によってオレフィン系樹脂またはその成形物の表面に極性基に富んだ化学的に活性なサイトを与え、かつ物理的に表面が粗面化される。その結果、塗装性および接着性の向上という効果が得られると考えられる。

しかしながら、この変性方法(a)を実施するため

(4)

塗装性および接着性を付与させる方法として、塗料または接着剤を塗布する前に成形物の表面に塩素化ポリプロピレンまたは無水マレイン酸をグラフト重合させたポリオレフィンなどを主成分としたプライマーを塗布する方法が開発されている。しかしながら、プライマーを塗布する方法では、塗布または接着の工程が一工程増えるためにコスト高となる。

前記のことも含めて、オレフィン系樹脂が有する前記のごとき特性および加工性をそこなわず、接着性および塗装性の良好なオレフィン系重合体、その変性物および混合物はいまだ開発されていない。

これらのことから、本発明者らは、塗装性および接着性のすぐれたオレフィン系重合体またはオレフィン系重合体混合物を製造することについて種々探索した結果、

- (A) オレフィン系重合体 100重量部、
(B) 分子中に少なくとも一個の不飽和結合を有し、かつヒドロキシ基を含有する有機化合

(6)

物 0.1 ~ 50 重量部

および

(C) 有機過酸化物 0.01 ~ 20 重量部

からなるオレフィン系重合体混合物が、

前記の欠点を有さず、かつ強固に種々の塗料と密着することを見出し、以前に提案した(特願昭57-36502号)。しかしながら、オレフィン系重合体としてプロピレン系重合体を用いた場合、得られるプロピレン系重合体混合物の熔融指数が大きいと、耐衝撃性および引張り伸びのごとき機械的強度が低いのみならず、押出成形やブロー成形のごとき成形法が満足し得るものではない。

(III) 発明の構成

以上のことから、本発明者らは、塗装性および接着性のすぐれているばかりでなく、熔融指数が低いプロピレン系重合体またはプロピレン系重合体混合物を製造することについて種々探索した結果、

(A) プロピレン系重合体、

(B) 「分子中に少なくとも一個の不飽和結合を

(7)

ある組成物であることを見出し、本発明に到達した。

(N) 発明の効果

本発明によって得られる組成物を使用すれば、下記のごとき効果を発揮する。

(1) 従来行なわれているような表面の前記のごとき変性を行なわなくともすぐれた塗布物または接着物を得ることができる。

(2) 成形物の表面にあらかじめプライマーを塗布しなくとも直接にイソシアネート基を有する塗料が塗布できるため、耐油性が良好な塗布物を得ることができる。

(3) 無機充填剤をさらに添加することにより、高い剛性および形状安定性が要求とされている各種部品の芯材などとして最高であり、上記のごとき塗布をほとんどすることによって、耐油性が良好であり、かつ高い剛性と形状安定性をあわせもつ塗布物を得ることができる。

(4) (2)と同様にイソシアネート基を有する接着剤と強固に接着するために種々の物質(たとえば、

(9)

有し、かつヒドロキシル基を含有する有機化合物(以下「ヒドロキシル系化合物」と云う)、

(C) 有機過酸化物、

ならびに

(D) 架橋剤および/または架橋助剤

からなるプロピレン系重合体の混合物を有機過酸化物が分解する温度であるが、400℃以下の温度条件で処理させることによって得られる組成物であり、100重量部の該プロピレン系重合体に対する組成割合は、ヒドロキシル系化合物が0.1~50重量部であり、有機過酸化物が0.01~20重量部であり、かつ架橋剤および架橋助剤はそれらの合計量として0.01~

20重量部であるプロピレン系重合体組成物が、種々のイソシアネート基を有する塗料との密着性、種々の物質とのウレタン系接着剤による接着性およびポリウレタンフォームとの密着性がすぐれているばかりでなく、熔融指数が低下することによって機械的特性(たとえば、耐衝撃性)が良好であり、さらに押出成形法やブロー成形法が容易で

(8)

木、各種金属)と容易に貼り合わせることができる。

(5) 注入発泡のごとき方法にて成形物上で発泡を行なうと同時にポリウレタンフォームとの積層物を作成することができる。

(6) 機械的特性(たとえば、耐衝撃性)が良好であり、さらに押出成形やブロー成形が容易であるために種々の用途に好適に使用することができる。

本発明によって得られる混合物は以上のごとき効果を発揮するために多方面にわたって使用することができる。代表的な用途例を下記に示す。

(1) パンパー、インストルメントパネル、アームレスト、ドアライナー、シートバック、ダクトカバーなどの自動車部品、

(2) クーラー、冷蔵庫の内装および外装などの家電部品

(3) ルーフパネル、断熱壁などの住宅用材料

(4) 食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、アイスボックスなどの日用品、家具

(5) 冷凍トラック内装材、冷凍庫壁などの冷凍

(10)

庫の部材

〔V〕 発明の具体的説明

(A) プロピレン系重合体

本発明において用いられるプロピレン系重合体としては、プロピレンの単独重合体、エチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体ならびにプロピレンとエチレンおよび／または炭素数が多くとも12個の他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体（エチレンと α -オレフィンとの共重合割合は合計量として多くとも20重量%）があげられる。これらのプロピレン系重合体のメルトフローインデックス（JIS K-6758 にしたがひ、温度が230℃および荷重が2.16Kgの条件で測定、以下「MFI」と云う）が0.001～1.00g/10分のもものが好ましく、とりわけ0.001～5.0g/10分のもものが好適である。M.I. またはMFI が0.001g/10分未満のプロピレン系重合体を使用するならば、熔融混練性が悪いために均一状の組成物を得ることが困難となる。一方、1.00g/10分を越えたプロピレ

(11)

ロピレンは、それぞれ単独で使用してもよく、二種以上併用してもよい。さらに、これらのプロピレン系重合体および変性ポリプロピレンのうち、二種以上を任意の割合で樹脂ブレンドして用いてもよい。

(B) ヒドロキシル系化合物

本発明において使われるヒドロキシル系化合物は少なくとも一個の不飽和結合（二重結合、三重結合）を有し、かつヒドロキシル基を含有する化合物である。この代表的なものとしては、二重結合を有するアルコール、三重結合を有するアルコール、一価または二価の不飽和カルボン酸と非置換二価アルコールとのエステル、該不飽和カルボン酸と非置換三価アルコールとのエステル、非置換四価アルコールとのエステルおよび非置換五価以上アルコールとのエステルがあげられる。

二重結合を有するアルコールのうち好ましいものの代表例としては、その一般式が下式〔I〕式〕で表わされるものである。

(13)

ン系重合体を用いるならば、熔融混練性および成形性はすぐれているが、得られる成形物の機械的特性がよくない。

これらのプロピレン系重合体は遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とから得られる触媒系（いわゆるチーグラ触媒）を用いてプロピレンを単独重合または共重合することによって得られる。

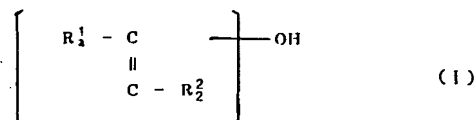
さらに、本発明においてはこれらのプロピレン系重合体に少なくとも一個の二重結合を有する化合物（たとえば、不飽和カルボン酸、ビニルシラン化合物）をグラフト重合することによって得られる変性ポリプロピレンも含まれる。

これらのプロピレン系重合体および変性ポリプロピレンについては、それらの製造方法がよく知られているものである。

~~これらのプロピレン系重合体および変性ポリプロピレンについては、それらの製造方法がよく知られているものである。~~

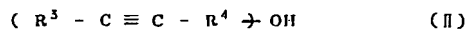
これらのプロピレン系重合体および変性ポリプロ

(12)



〔I〕式において、 R^1 および R^2 は同一でも異種でもよく、水素原子または炭素数が1～24個の炭化水素基である。

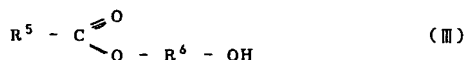
三重結合を有するアルコールのうち望ましいものの代表例としては、その一般式が下式〔II〕式〕で表わされるものである。



〔II〕式において、 R^3 および R^4 は同一でも異種でもよく、水素原子または炭素数が1～24個の炭化水素基である。

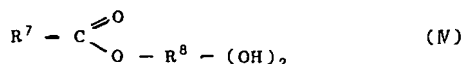
また、非置換二価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステルは一価の不飽和カルボン酸と非置換二価アルコールとのエステルであり、好ましいものの代表例としては、その一般式が下式〔III〕式〕で表わされるものである。

(14)



(III)式において、 R^5 は炭素数が2～24個の不飽和炭化水素基であり、 R^6 は炭素数が2～24個の炭化水素基である。

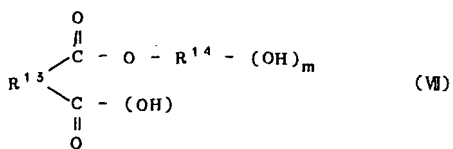
さらに、非置換三価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステルは一価の不飽和カルボン酸と非置換三価アルコールとのエステルであり、望ましいものの代表例としては、その一般式が下式[(IV)式]で示されるものである。



(IV)式において、 R^7 は炭素数が2～24個の不飽和炭化水素基であり、 R^8 は炭素数が2～24個の炭化水素基である。

また、非置換四価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステルは一価の不飽和カルボン酸と非置換四価アルコールとのエステルであり、好ましい(15)

価カルボン酸と非置換多価アルコールとのエステルがあり、好ましいものの代表例としては、その一般式が下式[(V)式]で表わされるものがあげられる。



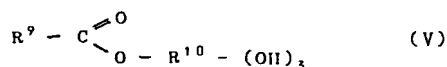
(V)式において、 m は1以上であり、 R^{13} は炭素数が2～50個の不飽和炭化水素基であり、 R^{14} は炭素数が2～100個の炭化水素基である。

これらのヒドロキシル系化合物の代表例としては特願昭57-36502号および同57-49065号の各明細書ならびに“既存化学物質ハンドブック”(化学工業日報社、昭和54年発行)通商産業省基礎産業局化学品安全課監修、第2版、第25頁、第27頁ないし第28頁、第50頁ないし第55頁および第57頁ないし第58頁に記載されている。

本発明において使われるヒドロキシル系化合物

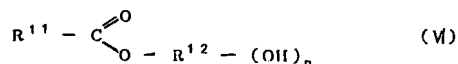
(17)

ものの代表例としてはその一般式が下式[(V)式]で表わされるものである。



(V)式において、 R^9 は炭素数が2～24個の不飽和炭化水素基であり、 R^{10} は炭素数が2～24個の炭化水素基である。

さらに、非置換五価以上のアルコールと不飽和カルボン酸とのエステルは一価の不飽和カルボン酸と非置換五価以上のアルコールとのエステルであり、望ましいものの代表例としては、その一般式が下式[(VI)式]で表わされるものである。



(VI)式において、 n は4以上であり、 R^{11} は炭素数が2～24個の不飽和炭化水素基であり、 R^{12} は炭素数が2～60個の炭化水素基である。

その上、その他のエステルとしては、不飽和二(16)

のうち、好適なものの代表例としては、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、シス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、トランス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルクロトネート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルアクリレート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルメタクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルアクリレートおよび2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルメタクリレートがあげられる。

(C) 有機過酸化物

さらに、本発明において用いられる有機過酸化

(18)

物は一般にラジカル重合における開始剤および重合体の架橋剤として使われているものであり、1分間の半減期が100℃以上のものが好ましく、とりわけ130℃以上のものが好適である。上記の温度が100℃以下のものでは、その取り扱いが難しいばかりでなく、使用した効果もあまり認められないから望ましくない。好ましい有機過酸化物の代表例としては、1,1-ビス-第三級-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルクロヘキサンのときケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシドのときジアルキルパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ハイドロパーオキシドのときハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドのときジアシルパーオキシドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサンのときパーオキシエステルがあげられる。

(D) 架橋剤および架橋助剤

また、本発明において使われる架橋剤および架橋助剤としては、パラ-ベンゾキノンジオキシムおよびパラ-ジベンゾイルベンゾキノンジオキシ

(19)

ド、4,4'-ビニレン-ジフェニルビスマレイミド、4,4'-スルホニルジフェニルビスマレイミド、2,2'-ジチオジフェニルビスマレイミド、4,4'-エチレンビスオキシフェニルビスマレイミド、ヘキサメチレンビスマレイミドおよび3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニルビスマレイミドのときビスマレイミド類ならびにトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメリット酸トリアリルエステル、ピロメリット酸トリアリルエステル、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,3-プロパントリオールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブタレングリコールジメタアクリレートおよび1,4-ブタンジオールジアクリレートのごとき多官能性モノマー類があげられる。

本発明のプロピレン系重合体の混合物を製造するにあたり、プロピレン系重合体、ヒドロキシル

(21)

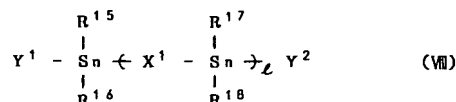
ムのごときキノンジオキシム類、ジベンゾチアジルスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、ジフェニルグアニジン、ジメチル-ジチオカーバメート、ビペリジンペンタメチレン-ジチオカーバメート、ナトリウムジ-n-ブチルジチオカーバメート、ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア、シラウリルチオウレア、エチレンチオウレア、ジフェニルチオウレア、ジオルソトリルチオウレア、トリメチルチオウレア、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドおよびジシクロイソプロピルキサンテートのごときゴムの加硫に使われる加硫促進剤、アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂および臭素化アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂のごときフェノール-ホルムアルデヒド樹脂類、m-フェニレンビスマレイミド、4-メチル-m-フェニレンビスマレイミド、4,4'-メチレン-ジフェニルビスマレイミド、4,4'-エチレン-ジフェニルビスマレイミド、p-フェニレンビスマレイミ

(20)

系化合物、有機過酸化物ならびに架橋剤および/または架橋助剤からなるものでもよいが、これらにさらに後記の有機すず化合物および/または第三級アミン系化合物を混合させることによって一層密着性を向上させることができる。

(E) 有機すず化合物

さらに、本発明において用いられる有機すず化合物としては下式〔(VII)式〕で示されるものがあげられる。



(VII)式において、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は同一でも異種でもよく、炭素数が多くとも12個の炭化水素基であり、 Y^1 および Y^2 は同一でも異種でもよく、炭素数が多くとも18個の一価または二価のカルボン酸、該カルボン酸の誘導体(アルキルエステル)、アルコール、メルカプタン、メルカプト酸である X^1 は酸素原子、硫黄原子および炭素数が多くとも4個の二重結合を有する

(22)

カルボン酸基であり、 n は0または1ないし20の整数である。

この有機すず化合物の代表例としては、モノブチル・すず・トリメチルマレート、ジブチル・すず・ジラウレート、ジブチル・すず・ジマレートとジブチル・すず・ジメチルマレートとの混合物、ジブチル・すず・ジオクチルマレートおよびトリペンジル・すず・トリメチルマレートがあげられる。

(f) 第三級アミン系化合物

また、本発明において使われる第三級アミン系化合物は、いわゆるウレタンのポリオールとイソシアネートの硬化反応のさいに触媒として使用されているものである。その代表例としては、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラグアニジン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オタンおよび1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7ウ

(23)

の酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ホワイトカーボン、アスベスト、タルク、ガラス繊維、ガラス粉末、ガラスビーズ、クレー、硅藻土、シリカ、ワラストナイト、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化チタン(チタニア)、リトポン、軽石粉、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム(石膏など)、硅酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ドロマイト、二硫化モリブデンおよび砂鉄があげられる。これらの無機充填剤のうち、粉末状のものはその径が1mm以下(好適には0.5mm以下)のものが好ましい。また、繊維状のものでは、径が1~500ミクロン(好適には1~200ミクロン)であり、長さが0.1~6mm(好適には0.1~5mm)のものが望ましい。さらに、平板状のものは、径が2mm以下(好適には1mm以下)のものが好ましい。

(g) 混合割合

本発明の混合物を製造するにあたり、100重量部のプロピレン系重合体に体するヒドロキシル

(25)

ンデセンがあげられる。

本発明の組成物は以上のプロピレン系重合体、ヒドロキシル系化合物、有機過酸化物ならびに架橋剤および/または架橋助剤から得られるけれども、さらに無機充填剤を配合(添加)することによって組成物の剛性を向上させることができる。

(c) 無機充填剤

本発明において用いられる無機充填剤は一般に合成樹脂およびゴムの分野において充填剤として使われているものである。該無機充填剤としては、アルミニウム、銅、鉄、鉛およびニッケルのごとき金属、これらの金属およびマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、ケイ素、アンチモン、チタンなどの金属の酸化物、その水和物(水酸化物)、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩のごとき化合物、これらの複塩ならびにこれらの混合物に大別される。該無機充填剤の代表例としては、前記の金属、酸化アルミニウム(アルミナ)、その水和物、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム(マグネシア)、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛(亜鉛^イ)、鉛丹および鉛白のごとき鉛

(24)

系化合物の混合割合は0.1~50重量部であり、0.2~30重量部が好ましく、特に0.3~20重量部が好適である。100重量部のプロピレン系重合体に対するヒドロキシル系化合物の混合割合が0.1重量部以下では、密着性の改良効果が不十分である。一方、50重量部以上使用したとしても、使用量に応じた密着性の改良効果が認められず、むしろプロピレン系重合体が有する本来の特性がそこなわれるために好ましくない。

また、100重量部のプロピレン系重合体に対する有機過酸化物の混合割合は0.01~20重量部であり、0.05~10重量部が望ましく、とりわけ0.1~7重量部が好適である。100重量部のプロピレン系重合体に対する有機過酸化物の混合割合が0.01重量部以下では、密着性の改善効果が低いばかりでなく、混合物の密着強度の耐久性も低下する。一方、20重量部以上では、該重合体が有する本来のすぐれた機械的特性が低下するため、いずれの場合でも望ましくない。

さらに、100重量部のプロピレン系重合体に

(26)

対する架橋剤および架橋助剤の混合割合は、それらの合計量として0.01～20重量部であり、0.05～10重量部が好ましく、特に0.1～7.0重量部が好適である。100重量部のプロピレン系重合体に対する架橋剤および架橋助剤の混合割合がそれらの合計量として0.01重量部未満では、得られる組成物の機械的強度（たとえば、耐衝撃性）が満足し得るものではないのみならず、押出成形やブロー成形が難しくなる。一方、20重量部を越えると、該重合体が有する本来のすぐれた機械的特性が低下する。

また、前記の有機すず化合物および第三級アミン系化合物のうちいずれかを併用する場合、100重量部のプロピレン系重合体に対するこれらの混合割合は合計量として一般には多くとも10重量部であり、7重量部以下が望ましく、とりわけ5重量部以下が好適である。100重量部のプロピレン系重合体に対して有機すず化合物および第三級アミン系化合物をこれらの合計量として10重量部を越えて添加したとしても、密着性がさらに

(27)

パッチと残りの混合成分とを製造して前記の配合成分になるように混合物を製造してもよい。

また、該混合物はプロピレン系重合体、ヒドロキシル系化合物、有機過酸化物ならびに架橋剤および／または架橋助剤あるいはこれらと有機すず化合物およびまたは第三級アミン系化合物からなるものでもよいが、混合物の使用目的に応じてこれらの混合成分にさらに、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴムなどのゴム状物や高密度または低密度エチレン系重合体などを耐衝撃性の改良の目的で添加することはプロピレン系重合体の持つ本来の特性をそこなわない範囲であるならばならさしつかえない。また、酸素、熱および紫外線に対する安定剤、金属劣化防止剤、難燃化剤、着色剤、電気的特性改良剤、充填剤、帯電防止剤、滑剤、加工性改良剤および粘着性改良剤のごとき添加剤を本発明の混合物が有する特性をそこなわない範囲であるならば混合してもよい。

(29)

向上しないばかりが、ブリードなどの悪影響を及ぼすことがある。

本発明において無機充填剤を添加する場合、組成物中に占める無機充填剤の組成割合は多くとも90重量%であり、1～85重量%が望ましく、とりわけ2～80重量%が好適である。かりに組成物に占める無機充填剤の組成割合を90重量%越えるように配合を試みたとしても、均一状の組成物を得ることが困難であり、たとえ得られたとしても、剛性は向上するが、組成物の他の機械的特性が低下する。

(J) 混合物および組成物の製造

本発明の混合物を製造するには、プロピレン系重合体、ヒドロキシル系化合物、有機過酸化物ならびに架橋剤および／または架橋助剤あるいはこれらと有機すず化合物および／または第三級アミン系化合物を前記の混合割合の範囲内になるように均一に混合すればよい。この混合物を製造するにあたり、混合成分の一部をあらかじめ混合していわゆるマスターバッチを製造し、このマスター

(28)

この混合物を製造するには、プロピレン系重合体の業界において一般に使われているスクリー式押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびロールミルのごとき混合機を用いて熔融混練させることによって製造することができる。このさい、ヘンシェルミキサーのごとき混合機を使用してあらかじめドライブレンドし、得られる混合物をさらに熔融混練させることによって一層均一な組成物を製造することができる。

この熔融混練は、使われる有機過酸化物が分解する温度で実施しなければならない。この温度未満で実施するならば、プロピレン系重合体にヒドロキシル系化合物が完全にグラフト重合しないために密着性の良好な組成物が得られないのみならず、未反応のヒドロキシル系化合物が組成物に残存するために好ましくない。一方、400℃を越えて実施するならば、プロピレン系重合体が劣化することがある。以上のことから、用いられる有機過酸化物の種類によって異なるが、この熔融混練は一般には150～400℃で実施され、特に

(30)

160～300℃で実施することが望ましい。

(K) 成形方法

このようにして製造された組成物をオレフィン系重合体の分野において通常行なわれている押出成形法、射出成形法およびプレス成形法のごとき加工方法によって種々の成形物を製造すればよい。このさい、前記のようにして得られた変性プロピレン系重合体（グラフト生成物）が熔融する温度以上で実施する必要がある。しかし、可成り高い温度で行なった場合、プロピレン系重合体が劣化することがあるために分解を生じない温度以下で実施しなければならないことは当然である。

(L) 塗布方法など

以上のようにして得られた成形物の表面にイソシアネート基を有する塗料を厚みが1～500ミクロン（乾燥時において）になるように均一に塗布させることによって本発明の目的を発揮する塗布物を製造することができる。塗布方法は特殊な方法ではなく、金属や合成樹脂の成形物の表面に一般に行なわれている方法を適用すればよく、そ

(31)

ウレタンゴム、ブタジエン系ゴム、天然ゴム）、極性基含有樹脂（たとえば、ABS樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、前記オレフィン系重合体）があげられる。また、形状物としては、薄片物（たとえば、箔、紙類、フィルム）、シート状物、ボード状物、板状物、パイプ状物、棒状物、容器状物、球状物、箱状物、その他複雑な形状を有するものがあげられる。さらに、二層に限られることもなく、多層も可能である。

さらに、ポリウレタンフォームについては成形物の表面上でウレタンポリマーの生成反応と発泡とを同時に行なうことによって本発明の積層物を製造することができる。

この積層物を製造するにあたり、特殊な装置を必要とせず、また特殊な方法で行なわなくてもよい。すなわち、ポリウレタンフォームの製造分野において通常行なわれている注入発泡法、モールド発泡法および吹付発泡法のごとき発泡法を適用すればよい。さらに、ポリウレタンフォームの原

(33)

の代表的な方法としては、スプレーガンを用いて塗布する方法、刷毛塗による方法、ロールコーターなどを用いて塗布する方法があげられる。

本発明によれば、たとえばウレタン塗装の場合など、密着性がすぐれ、塗布面の光沢が良好であるばかりでなく、耐候性および耐ガソリン性がすぐれた成形物を得ることができるから自動車用部品などへの応用が可能である。

また、塗布されたイソシアネート基を有する塗膜を利用してさらにその上へのメタライジング、異種材料の積層などにも好適である。

次に、接着剤による接着については、得られた成形物の表面にイソシアネート基を有する接着剤（たとえば、溶剤型ウレタン接着剤、水性ビニルウレタン系接着剤）を塗布し、その接着面に該接着剤により接着可能な物質の形状物を接着することによって本発明の接着体を得ることができる。この物質としては、金属（たとえば、アルミニウム、鉄、銅、それらの合金）、ガラス、紙、繊維、木、皮革、ゴム類（たとえば、ネオプレンゴム、

(32)

料として使われるポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤などは特別なものではなくてもよくいずれも一般に用いられているものであればどのようなものでもよく、なんら限定されない。

なお、以上のごとき塗布、接着および積層を行なうにあたり、従来行なわれていた方法では、その前段の工程において成形物の表面の洗浄あるいは脱脂が行なわれる場合がある。これは主として油脂などによる表面の汚れを除き、密着のばらつきをなくし、さらには密着力の上昇を目的とするものである。具体例としては、イソプロピルアルコール、トルエン、トリクレンなどの有機溶媒を使用してふきとる方法、あるいは大型成形物においてはこのような有機溶媒中に加温下で浸漬したり、加熱蒸気によって処理する方法があげられる。本発明によって得られる成形物では、これらの脱脂および洗浄の工程は同様に適用することができる。さらに、なんら影響を受けず、従来と同様な効果を期待することができる。

(34)

〔V〕 実施例および比較例

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

なお、実施例および比較例において、アイゾット衝撃強度は ASTM D-256 にしたがひ、ノッチ付で測定した。また、塗膜剥離強度テストは試片より幅が 10 mm の短冊上の試片を切り出し、その試片の一端から一部分の塗膜を強引に剥した後、プラスチックの引張試験などで使用されている引張試験機を用いて引張速度が 50 mm/分、剥離角度が 180 度および温度が 20℃ の条件のもとで塗膜を剥離してその時の塗膜剥離強度 ($g/10mm$) とした。さらに、接着強度はオレフィン系重合体の混合物の成形物を 10 cm × 2 cm の短ざく状に切り出し、その端部に 3 cm × 2 cm の部分に接着剤を塗布した。この接着剤の部分に実施例または比較例において得られたオレフィン系重合体組成物の成形物をはり合せ、引張速度が 50 mm/分および温度が 20℃ の条件のもとで引張り、破壊時の引張りせん断応力を測定した。さらに、成形物とポ

(35)

〔ブロックプロピレン共重合体〕

また、オレフィン系重合体としてエチレンの含有量が 12.0 重量% であり、かつ MFI が 2.0 g/10 分であり、密度が 0.900 g/cm³ であるプロピレン-エチレンブロック共重合体〔以下「PP(2)」と云う〕を使った。

〔エチレン-プロピレン共重合ゴム〕

エチレン-プロピレン共重合ゴムとして、MFI が 0.8 g/10 分であるエチレン-プロピレン共重合ゴム (エチレン含有量 72.0 重量%、以下「EPR」と云う) を使用した。

〔高密度エチレン単独重合体〕

さらに、オレフィン系重合体として密度が 0.961 g/cm³ であり、かつ M.I. が 12 g/10 分である高密度エチレン単独重合体 (以下「HDPE」と云う) を用いた。

〔ヒドロキシル系化合物〕

ヒドロキシル系化合物として、2-ヒドロキシエチルアクリレート〔以下「化合物(A)」と云う〕および 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

(37)

リウレタンフォームとの密着強度は 1 cm の間隔を置いて平行に並べた平板状の試験片の間にポリウレタンフォームを注入発泡法により生成させた後、このサンドイッチ状の試験片を 1 cm × 1 cm の大きさに切削加工してサンプルとし、サンプルの上下の成形物の部分を引張試験機のクロスヘッドではさみ、密着面と直角方向に引張速度が 5 mm/分の条件で引張り、サンプルが破壊したときの強度を測定し、密着強度 (Kg/cm^2) とした。

なお、実施例および比較例において、配合成分であるプロピレン系重合体、エチレン-プロピレン共重合ゴム、高密度エチレン単独重合体、ヒドロキシル系化合物、有機過酸化物および架橋剤または架橋助剤は下記に示すものを用いた。

〔プロピレン単独重合体〕

オレフィン系重合体として密度が 0.900 g/cm³ であり、かつ MFI が 4.0 g/10 分であるプロピレン単独重合体〔以下「PP(1)」と云う〕を使用した。

(36)

〔以下「化合物(B)」と云う〕を用いた。

〔有機過酸化物〕

有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキサイド〔以下「BPO」と云う〕およびジクミルパーオキサイド〔以下「DCP」と云う〕を使用した。

〔架橋剤、架橋助剤〕

架橋剤または架橋助剤として、ジビニルベンゼン〔以下「DNB」と云う〕トリアリルイソシアヌレート〔以下「TAIC」と云う〕および m-フェニレンビスマレイミド〔以下「PBM」と云う〕を用いた。

〔有機すず化合物〕

有機すず化合物として、ジブチル・すず・マレート〔以下「化合物(1)」と云う〕およびジブチル・すず・ラウレート〔以下「化合物(2)」と云う〕を使用した。

〔第三級アミン系化合物〕

さらに、第三級アミン系化合物として、1,4-ジブザピシクロ〔2,2,2〕オクタン〔以下「化合物(3)」と云う〕を用いた。

(38)

〔無機充填剤〕

無機充填剤として、平均粒径が10ミクロンである炭酸カルシウム（以下「 CaCO_3 」と云う）、平均粒径が2.0ミクロンであるタルク（密度 2.7 g/cm^3 ）、平均粒径が7.0ミクロンであるマイカ（アスペクト比約30）、平均粒径が2.2ミクロンである硫酸バリウム（以下「 BaSO_4 」と云う）、平均粒径が0.1ミクロンである三酸化アンチモン（以下「 Sb_2O_3 」と云う）、平均粒径が70ミクロンであるアルミニウム粉末（以下「AL粉」と云う）、平均粒径が約100ミクロンである砂鉄、平均粒径が4.8ミクロンである石膏および単繊維径が11ミクロンであるグラスファイバー（カット長3mm、以下「GF」と云う）を使った。

実施例1～20、比較例1～4

第1表に配合量が見られる配合成分をそれぞれスーパーミキサーを使ってあらかじめ10分間混合した〔実施例11では、さらに0.1重量部の化合物(1)を配合、実施例12では、さらに0.1重量部の化合物(2)を配合、実施例13では、さらに

(39)

0.1重量部の化合物(3)を配合〕。得られた各混合物をベント付押出機（径40mm）を用いて230℃において熔融混練しながらペレットを製造した。得られたそれぞれのペレットを5オンスの射出成形機を使用して230℃の温度において射出成形し、平板状の試片（120×150mm、厚さ2mm）を作成した。

このようにして得られた各試片の片面に二液性ウレタン塗料（日本ピーケミカル社製、商品名R-257）を塗膜剥離テスト用として35～40ミクロンになるようにスプレーガンを用いて吹付けた。ついで、90℃の温度において30分間加熱乾燥を行なった。室温にして1昼夜放置した後、各試料の塗膜の剥離強度テストの測定を行なった。それらの結果を第2表に示す。

また、前記の平板状の試片を10mm×2mmの短ざく状に切削した後、二液からなる常温硬化型の溶剤型ポリウレタン系接着剤（コニシ社製、商品名、ボンドKU-10）を用い、やはり同じ大きさの短ざく状に切削した各実施例もしくは比較例に

(40)

において使った樹脂の試片とをはりあわせ、室温にて2.4時間放置した後、接着強度を測定した。それらの結果を第2表に示す。

前記のようにして得られた各試験片を1cmの間隔をあけて二枚平行に固定し、その間にポリウレタンフォームを注入発泡法によって生成させた。注入発泡用の装置およびポリウレタンフォームの原液はインスタフォーム社（米）の商品名、インサルバック#20を使用した（発泡倍率40倍）。注入してから2.4時間放置した後、各試片のポリウレタンフォームとの密着強度を測定した。それらの結果を第2表に示す。なお、この試験において密着強度が強過ぎて成形品部分とポリウレタンフォーム部分の界面で破壊が起らず、ポリウレタンフォームが凝集破壊した場合には、第2表中の密着強度の欄に「凝集破壊」と記す。

なお、前記のそれぞれの試片のアイゾット衝撃強度を第2表に示す。

(41)

第 1 表 (その1)

実施例 番 号	プロピレン系重合体		ヒドロキシル系化合物		架橋剤など		有機過酸化物		その他の配合成分	
	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)
1	P P (1)	100	化合物 (A)	4.0	DVB	0.2	BPO	2.0	—	0
2	"	"	化合物 (B)	"	"	"	"	"	—	0
3	"	"	"	"	"	"	DCP	"	—	0
4	P P (2)	"	"	"	"	"	"	"	—	0
5	"	"	"	"	TAIC	0.3	"	"	—	0
6	"	"	"	"	PBM	"	"	"	—	0
7	"	80	"	"	DVB	0.2	"	"	EPR	20
8	"	90	"	"	"	"	"	"	HDPE	10
9	"	70	"	"	"	"	"	"	タルク	30
10	"	"	"	"	"	"	"	"	マイカ	"
11	P P (1)	100	化合物 (A)	"	"	"	"	"	—	0
12	"	"	"	"	"	"	"	"	—	0
13	"	"	"	"	"	"	"	"	—	0
14	P P (2)	60	化合物 (B)	"	"	"	"	"	CaCO ₃	40

(12)

第 1 表 (その2)

実施例ま たは比較 例 番号	プロピレン系重合体		ヒドロキシル系化合物		架橋剤など		有機過酸化物		その他の配合成分	
	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)
実施例 15	P P (2)	50	化合物 (B)	4.0	DVB	0.2	BPO	2.0	BaSO ₄	50
" 16	"	"	"	"	"	"	"	"	Sb ₂ O ₃	"
" 17	"	70	"	"	"	"	"	"	Al 粉	30
" 18	"	30	"	"	"	"	"	"	砂 鉄	70
" 19	"	50	"	"	"	"	"	"	石 膏	50
" 20	"	80	"	"	"	"	"	"	G F	20
比較例 1	P P (1)	100	"	"	—	0	—	0	—	0
" 2	"	"	—	0	—	0	BPO	2.0	—	0
" 3	"	"	化合物 (A)	4.0	—	0	"	"	—	0
" 4	P P (2)	"	化合物 (B)	"	—	0	DCP	"	—	0

(13)

第 2 表 (その 1)

実施例 番 号	剥離強度 (Kg/cm)	接着強度 (Kg/cm ²)	密着強度 (Kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 1) (ノッチ付)
1	530	14.2	凝集破壊	7.2
2	850	15.0	"	7.0
3	980	14.5	"	6.2
4	1,150	15.7	"	1.8
5	1,050	15.1	"	1.5
6	1,010	14.7	"	1.3
7	760	14.0	"	2.6
8	730	14.2	"	2.0
9	750	14.3	"	1.5
10	780	14.8	"	1.0
11	680	15.5	"	6.0
12	850	15.8	"	7.2
13	630	15.6	"	6.2
14	710	13.2	"	1.0

1) Kg · cm/cm

(44)

なお、実施例 4 によって得られた組成物の曲げ弾性率 (ASTM D-790 にしたがって測定) は 11,000 Kg/cm² であったが、実施例 9 によって得られた組成物の曲げ弾性率は 31,000 Kg/cm² であった。また、実施例 10 では 40,000 Kg/cm² であり、実施例 14 では 35,000 Kg/cm² であり、実施例 15 では 28,000 Kg/cm² であり、実施例 16 では 23,000 Kg/cm² であった。さらに、実施例 17 では 33,000 Kg/cm² であり、実施例 18 では 39,000 Kg/cm² であり、実施例 19 では 32,000 Kg/cm² であり、また実施例 20 では 25,000 Kg/cm² であった。

以上の実施例および比較例の結果から、本発明によって得られた組成物は、イソシアネート基を有する塗料との密着性、ウレタン系接着剤による他の物質との接着性およびポリウレタンフォームとの密着性がすぐれているばかりでなく、耐衝撃性などの機械的特性が大幅に改良されており、さらに無機充填剤を配合させることによって剛性 (曲げ弾性率) が極めて上昇していることは明ら

(46)

第 2 表 (その 2)

実施例ま たは比較 例 番号	剥離強度 (Kg/cm)	接着強度 (Kg/cm ²)	密着強度 (Kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 1) (ノッチ付)
実施例 15	750	14.0	凝集破壊	8.2
" 16	710	13.1	"	7.2
" 17	720	13.2	"	9.8
" 18	620	11.1	"	2.2
" 19	730	12.8	"	8.0
" 20	780	14.1	"	1.7
比較例 1	30	1.3	0.08	2.8
" 2	10	1.0	0.05	2.0
" 3	550	15.7	凝集破壊	2.2
" 4	1,200	13.7	"	6.0

1) Kg · cm/cm

(45)

かである。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 菊地 精一

(47)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.